

09/889170

PCT/JP00/08470

JP00/08470

30.01.01

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 16 MAR 2001

V4PO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年11月28日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-360633

出 願 人
Applicant (s):

松下電器産業株式会社

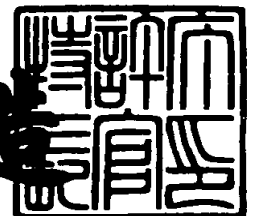
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 3月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3012141

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205020043

【提出日】 平成12年11月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 中西 真二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 岩本 和也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 村井 祐之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 加藤 清美

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 稲葉 幸重

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 渡邊 庄一郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 越名 秀

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第341751号

【出願日】 平成11年12月 1日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 3 6 0 6 3 3

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

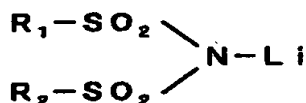
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム含有複合遷移金属酸化物もしくはリチウム含有複合遷移金属酸化物を構成する遷移金属以外の金属元素を固溶させたリチウム含有複合金属酸化物を活性物質とし、元素の周期表におけるⅡA族、ⅢB族、ⅣB族、ⅤB族、ⅥB族、ランタニド元素の金属またはその化合物を 1 種類以上含む正極；

負極；及び

溶媒と、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 からなる含フッ素無機アニオンリチウム塩の群から選ばれる少なくとも一種と（化 1）に示されるリチウムイミド塩の中から選ばれる少なくとも一種を含む電解質塩とを含む非水電解液；を含むリチウム二次電池。

【化 1】



（式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立しており、 $\text{C}_n\text{X}_{2n+1}$ または $\text{C}_n\text{X}_{2n-1}$ であり、 n は 1 から 8 の整数であり、 X は水素原子またはハロゲン原子である）

【請求項 2】 リチウムイミド塩の非水電解液中の濃度が 0.003 mol/l 以上 0.50 mol/l 以下である請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 リチウムイミド塩の非水電解液中の濃度が 0.003 mol/l 以上 0.25 mol/l 以下である請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 含フッ素無機アニオンリチウム塩が LiPF_6 であり、リチウムイミド塩が $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 負極がリチウムの吸蔵放出が可能な格子面（002）面の面間隔（ d_{002} ）が 3.37 \AA 以下であり、且つ c 軸方向の結晶子の大きさ（ L_c

）が200Å以上の炭素を主材料とする請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 溶媒が、少なくとも環状炭酸エステルまたは環状カルボン酸エステルまたは非環状炭酸エステルのいずれかを含有する請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 非水電解液中の電解質塩濃度の合計が0.5mol/l以上2mol/l以下であり、溶媒が少なくともエチレンカーボネートまたはビニレンカーボネートまたはガンマブチロラクトンを含む請求項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 非水電解液中の電解質塩濃度の合計が0.5mol/l以上2mol/l以下であり、溶媒が少なくともエチルメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートまたはジメチルカーボネートのいずれかを含有する請求項1～7のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 正極活物質中にカルシウム、マグネシウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、セリウム、サマリウムの金属またはその化合物から成る群から選ばれる少なくとも一種を含有する請求項1～8のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 正極活物質中にカルシウム、マグネシウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、セリウム、サマリウムの金属またはその化合物から成る群から選ばれる少なくとも一種を含有し、その含有量の合計が、各種金属に換算した場合に、活物質に対し10ppm以上500ppm以下である請求項1～9のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池の、とくにその非水電解液の溶媒と電解質塩に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池は、正極、負極、非水電解液及び正極と負極を隔たせるセパレーター（隔膜）から主に構成されている。上記非水電解液は、 LiPF_6 等のアルカリ金属塩からなる電解質塩をエチレンカーボネートやジメチルカーボネート等の非水溶媒に溶解して得られる。上記セパレーターは、上記非水電解液に不溶なものであり、例えば、ポリエチレンあるいはポリプロピレン樹脂製の多孔膜が用いられている。

【0003】

リチウム二次電池は、高エネルギー密度を有する小型軽量化が可能な二次電池であり、さらに高性能化すべく、上記の電池の構成要素について、現在盛んに検討が加えられている。

【0004】

たとえば、急速充放電特性や信頼性に優れることから、近年、正極活物質には高電位を示すコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）等のリチウム含有遷移金属酸化物が用いられ、負極材料にはグラファイトなどの炭素材料がよく用いられるようになっている。

【0005】

また、この正極活物質のコバルトに対して1-10モル%のランタン、ジルコニウム、コバルト、イットリウムまたはサマリウムを添加、焼成して、これらの元素とコバルトの酸化物（たとえば、ランタンを使用した場合は、 LaCoO_3 ）で正極活物質を被覆して、正極活物質を安定化することによって、電解液の分解を抑制して保存特性を向上させる技術が特開平4-319259号公報、特開平4-319260号公報、特開平5-6779号公報、特開平5-6780号公報及び特開平6-150928号公報に開示されている。また、正極活物質に対して、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウムなどの群から選択された金属を0.1-20モル%添加して、これを電解液の分解反応に対して触媒毒として作用させることにより、電解液の分解を抑制して保存特性を向上させる技術が特開平7-192721号公報に開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、さらにハイレート特性や低温特性に優れた電池を提供すべく、種々検討を行った。その結果、そのひとつの方法として、正極の活物質に周期表のⅡA族、ⅢB族、ⅣB族、VB族、ⅥB族、ランタニド元素の異種元素を少量混合することによって、優れた特性が得られることを見出した。これは上記元素の混合により、活物質の表面形状が変化し、表面積が増加したためであると考えられる。しかしながら、上記特性は向上するが、一方、高温保存時のガス発生量が増加してしまうことがわかった。その原因はこれら混合物が正極活物質とともに正極上でのガス発生の活性部位となり、電解液の分解が起こっているためであると考えられる。

【0007】

上記電解液の分解は溶媒の正極上での酸化分解によるところが多い。特に環状炭酸エステルや環状カルボン酸エステルを溶媒として使用している場合は開環反応が起こりやすく、この開環した反応物が正極上で容易に酸化分解される。また非環状炭酸エステルを溶媒として使用している場合はエステル交換反応が起こる。このエステル交換反応の中間体もまた正極上で容易に酸化分解される。これらの酸化分解反応は二酸化炭素などのガス発生を伴い、電池電圧の低下及び保存後の電池特性の低下を招く。

【0008】

本発明者らはさらに検討を加えた結果、特定の組成を有する電解液を上記正極活物質と組み合わせて使用することによって、ハイレート特性や低温特性の他、さらに高温時の保存特性にも優れた電池を提供しうることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

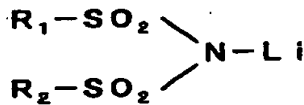
【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、リチウム含有複合遷移金属酸化物もしくはリチウム含有複合遷移金属酸化物を構成する遷移金属以外の金属元素を固溶させたリチウム含有複合金属酸化物を活物質とし、元素の周期表におけるⅡA族、ⅢB族、ⅣB族、VB族、ⅥB族、ランタニド元素の金属またはその化合物を1種類

以上含む正極；負極；及び溶媒と LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 からなる含フッ素無機アニオンリチウム塩の群から選ばれる少なくとも一種と（化2）に示されるリチウムイミド塩の中から選ばれる少なくとも一種を含む電解質塩とを含む非水電解液；を含むリチウム二次電池に関する。

【0010】

【化2】



（式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立しており、
 $\text{C}_n\text{X}_{2n+1}$ または $\text{C}_n\text{X}_{2n-1}$ であり、
 n は1から8の整数であり、
 X は水素原子またはハロゲン原子である）

【0011】

本発明者らは、リチウムイミド塩を含む電解液を用いることによって、ガス発生が抑制されるのは以下の原理によるものと考えている。

【0012】

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などのリチウムイミド塩は、 LiPF_6 と比べて低い電位で酸化分解する。室温下、白金電極を作用極、リチウム金属を参照極と対極に用いてサイクリックボルタンメトリーを行った場合、4.2V（Li基準）付近で酸化分解による電流が流れ始める。通常のリチウム二次電池の場合、満充電時に正極の電位は4.2V以上に達するため、電解液中に混合したリチウムイミド塩は初期の充電時に分解される。その際、分解生成物が正極表面を被覆し、電解液の反応に関与する活性点を被覆する。その結果、充電時のガス発生を抑制することができる。また、上記分解生成物は負極表面も被覆し、負極表面におけるガス発生も同時に抑制する。また、正極中の添加剤の分解、電解液への溶出も抑制する。

【0013】

なお、この保存特性はリチウムイミド塩の添加量に依存しており、本発明者らが鋭意検討を行った結果、0.003mol/l以上0.50mol/l以下の

範囲が適当であることがわかった。0.50mol/lよりも多く添加すると、分解に要する電気量が大きくなり、充電ロスが大きくなる。また、0.003mol/lよりも少なく添加するとイミド塩の分解生成物が十分な量ではないため、高温保存時のガス発生を十分抑制することができない。さらに好ましくは、0.003mol/l以上0.25mol/l以下、さらに最も好ましくは、0.003mol/l以上0.05mol/l以下である。

【0014】

なお、含フッ素無機アニオンリチウム塩とリチウムイミド塩を混合して用いる技術は例えば特開平10-189045号公報などで開示されている。それに対し、本願発明は正極に周期表のIIA族、IIIB族、IVB族、VB族、VIB族、ランタニド元素の金属またはその化合物を1種類以上混合した場合に固有の課題に対して行ったものである。そして、その場合にイミド塩の最適な添加量を見出したものである。

【0015】

以上のような混合電解質塩を用いることで高温保存時のガス発生が少なく、信頼性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0017】

本発明のリチウム二次電池用電解液は、有機溶媒と、その有機溶媒に溶解する電解質塩とから構成されており、電解質塩が含フッ素無機アニオンリチウム塩とリチウムイミド塩からなる混合電解質塩を含んでいる。

【0018】

本発明に用いる電解質塩の第1成分である含フッ素無機アニオンリチウム塩は例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 の中から一種または複数選ばれるものである。

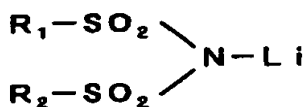
【0019】

第2成分であるリチウムイミド塩は、例えば(化3)に示す塩の中から一種ま

たは複数選ばれるものである。

【0020】

【化3】



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立しており、 $\text{C}_n\text{X}_{2n+1}$ または $\text{C}_n\text{X}_{2n-1}$ であり、 n は1から8の整数であり、 X は水素原子またはハロゲン原子である)

【0021】

上記化合物の例としては、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等が挙げられる。

【0022】

リチウムイミド塩の量は0.003mol/l以上0.50mol/l以下であることが上記理由により望ましい。

【0023】

また、含フッ素無機アニオンリチウム塩とリチウムイミド塩全体の量は、併せて0.5mol/l以上2mol/l以下が望ましい。0.5mol/lより少ないと電解液のリチウムイオン伝導度が小さくなり、高率放電や低温放電を行なった場合に分極が大きく特性が悪くなる。

【0024】

2mol/lより多いと電解液全体の粘度が大きくなる。その結果電解液のリチウムイオン伝導度が小さくなり0.5mol/lより少ない場合と同様に高率放電特性や低温放電特性が悪くなる。

【0025】

なお、本発明は、含フッ素無機アニオンリチウム塩として LiPF_6 、リチウムイミド塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いた場合に特に好ましい。両電解質塩とも比較的高いリチウムイオン伝導度を有するため、優れた電池特性を有しつつ、保存時のガス発生を抑制し、保存後の特性に優れた電解液を提供する事が

できる。

【 0 0 2 6 】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の非環状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル類またはその誘導体、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類又はその誘導体、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン等のエーテル類またはその誘導体、ジグリム、トリグリム、テトラグリム等のグリム類またはその誘導体、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン等のアミド類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、リン酸類またはリン酸エステル類、ジメチルスルホキシド、スルホランまたはその誘導体、ジオキソランまたはその誘導体、等を一種又は二種以上混合したものが挙げられる。特に環状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、非環状炭酸エステル、脂肪族カルボン酸エステルからなる群から選ばれる1種以上の溶媒を用いると良好な特性が得られ、好ましい。特に開環反応を起こしやすい環状炭酸エステルや環状エステル、また、エステル交換反応を起こしやすい非環状炭酸エステル、たとえば、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートを電解液の一部として使用した場合に本発明の効果はより顕著である。

【 0 0 2 7 】

電解液には、各種特性を向上する目的で公知の化合物を添加してもよい。

【 0 0 2 8 】

セパレーターは、特に限定されないが、ポリエチレンやポリプロピレン製の多孔膜が用いられる。また、本発明は、いわゆるゲル電解質と呼ばれる含電解液性の高分子ポリマー電解質にも適用できる。

【0029】

正極及び負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に吸蔵・放出できる正極活物質や負極材料に導電剤、結着剤等を加えてなる合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

【0030】

正極活物質としては、リチウム含有複合遷移金属酸化物もしくはリチウム含有複合遷移金属酸化物を構成する遷移金属以外の金属元素を固溶させたリチウム含有複合金属酸化物を用いる。これらの例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 やそれらの遷移金属（Co、Ni、Mn、Fe）の一部を他の遷移金属、錫（Sn）、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）等で置換したもの等が挙げられる。

【0031】

本発明では、さらに上記正極活物質に元素の周期表におけるIIA族、IIIB族、IVB族、VB族、VIB族、ランタニド元素の金属またはその化合物を1種類以上混合したものを用いる。たとえば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、イッテルビウムの金属またはこれらの酸化物、水酸化物、臭化物、塩化物、弗化物、硫化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、りん酸塩、しゅう酸塩、酢酸塩等の化合物を混合する。好ましくは、カルシウム、マグネシウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、セリウム、サマリウムの金属またはその酸化物や水酸化物や炭酸塩を混合する。

【0032】

これら金属またはその化合物の含有量は、各種の金属またはその化合物を各種金属に換算した場合に、活物質に対し好ましくは10ppm以上500ppm以下である。金属またはその化合物の含有量が500ppmより多いと正極の反応活性点が著しく増大し、本発明を用いても高温充電保存時のガス発生を十分抑制できない。一方、含有量が10ppmより少ない場合は上記ガス発生は抑制でき

るが、高率放電特性や低温放電特性などの特性が不十分である。

【0033】

負極材料としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属や、リチウムイオンやナトリウムイオンを用いそのホスト材として、非晶質炭素材、2000℃以上の温度で焼成した人造黒鉛、天然黒鉛などの炭素材料やアルカリ金属と合金化するアルミニウム(Al)、鉛(Pb)、錫(Sn)、ビスマス(Bi)、シリコン(Si)などの金属やアルカリ金属格子間挿入型の立方晶系の金属間化合物(AlSb、 Mg_2Si 、 $NiSi_2$)やリチウム窒素化合物($Li_{(3-x)}M_xN$ (M:遷移金属))等が挙げられる。特にリチウムの吸蔵放出が可能な格子面(002)面の面間隔(d002)が3.37Å以下であり、且つc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が200Å以上の炭素が好ましい。

【0034】

本発明は、リチウム二次電池の構造に関係なく、コイン型、ボタン型、シート状、円筒型、角型等様々な形状において同様の効果を発揮する。

【0035】

【実施例】

以下、本発明の実施例について表を参照しながら説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0036】

(実施例1)：

図1に本実施例で用いた円筒形リチウム二次電池の縦断面図を示す。図において1は耐有機電解液製のステンレス鋼板を加工したケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極板5および負極板6がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース1内に収納されている。そして正極板5からは正極リード5aが引き出されて封口板2に接続されている。負極板6からは負極リード6aが引き出され、電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下、正・負極板等について詳しく説明する。

【0037】

正極材料としては、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、 900°C で10時間焼成して合成した LiCoO_2 の粉末に CaO または、 Cr_2O_3 の金属化合物を所定量混合したもの100重量部に、アセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロースの水溶液に懸濁させてペースト状にしたものを使用した。このペーストを厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して厚さ0.18mmの正極板5とした。

【0038】

負極材料としては、人造黒鉛粉末100重量部にスチレン・ブタジエンゴム5重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にしたものを使用した。このペーストを厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して厚さ0.19mmの負極板6とした。

【0039】

そして正極板5にはアルミニウム製、負極板6にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ0.025mmのポリエチレン製多孔質フィルムを介して渦巻状に巻回し、直径18.0mm、高さ65.0mmの電池ケースに収納した。

【0040】

電解液としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを1:3の体積比で混合した溶媒に(表1)に示す電解質塩を溶解させたものを用いた。この電解液を電池ケースに注液した後封口して電池を作製した。ここでの電池仕様は公称電圧3.6V、公称容量1600mAhとした。

【0041】

作製した電池は充電電流320mAの定電流充電を4.1Vに達するまで行なった。その後放電を320mAの定電流で3.0Vに達するまで行なった。この充放電を3サイクル繰り返し、3サイクルおこなった充放電試験の、充電容量の合計と、放電容量の合計の差を仕上げ充放電時のリテンションとした。

【0042】

(表1)に示すように正極成分や電解液中の電解質塩の成分を変化させて電池を作製し、これらを電池A1から電池A16とした。

【0043】

【表 1】

	混合する金属 化合物	溶媒構成	電解質塩
電池 A 1	混合しない	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆
電池 A 2	混合しない	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ + 0.048M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
電池 A 3	CaO 1000 ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆
電池 A 4	CaO 1000 ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ + 0.048M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
電池 A 5	CaO 500 ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆
電池 A 6	CaO 500 ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ + 0.048M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
電池 A 7	CaO 200 ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆
電池 A 8	CaO 200 ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ + 0.048M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
電池 A 9	CaO 30 ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆
電池 A 10	CaO 30 ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ + 0.048M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
電池 A 11	CaO 10 ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆
電池 A 12	CaO 10 ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ + 0.048M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
電池 A 13	Cr ₂ O ₃ 30ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆
電池 A 14	Cr ₂ O ₃ 30ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ + 0.048M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
電池 A 15	Cr ₂ O ₃ 10ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆
電池 A 16	Cr ₂ O ₃ 10ppm	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ + 0.048M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂

【0044】

これらの電池 A 1 から電池 A 16 を用いて高温充電保存試験を行った。充電条件は定電流定電圧充電方式を用い、充電電流 1120 mA の定電流充電を 4.2 V に達するまで行い、4.2 V 到達後は、4.2 V の定電圧充電を行なった。充電時間は合計 2.5 h で行なった。放電条件は放電電流 320 mA (0.2 C) で放電した。この充放電を 3 サイクル繰り返し、3 サイクル目の放電容量を測定した。その後電池を充電状態にし、環境温度 60℃ で 20 日放置した後、試験電池の一部を、テフロン製の袋の中に入れ、既知量のアルゴンガスを充填させて密閉し、袋の中で電池上部に穴を開け、電池内部のガスを放出させた。そのガス量をガスクロマトグラフィーのピーク面積比から求めた。残りの試験電池は、上記と同様の充放電条件で充放電を 3 サイクル繰り返し、3 サイクル目の放電容量を測定した。(表 2) にこれらの試験結果を示す。

【0045】

【表 2】

	60℃20日保存前 放電容量 /mAh	60℃20日保存後 放電容量 /mAh	保存前後 回復率/%	60℃20日保存後 ガス量/ml
電池 A 1	1600	1421	88.8	9.2
電池 A 2	1600	1463	91.4	3.2
電池 A 3	1600	1455	90.9	22.8
電池 A 4	1600	1473	92.1	14.7
電池 A 5	1600	1496	93.5	14.8
電池 A 6	1600	1573	98.3	6.5
電池 A 7	1600	1490	93.1	13.2
電池 A 8	1600	1565	97.8	6.0
電池 A 9	1600	1464	91.5	10.7
電池 A 1 0	1600	1561	97.6	4.3
電池 A 1 1	1600	1455	90.9	10.2
電池 A 1 2	1600	1556	97.3	4.0
電池 A 1 3	1600	1454	90.9	11.3
電池 A 1 4	1600	1555	97.2	5.1
電池 A 1 5	1600	1445	90.3	10.9
電池 A 1 6	1600	1549	96.8	4.8

【0 0 4 6】

(表 2) の試験結果より、正極に金属化合物を混合した電池 A 3、A 5、A 7、A 9、A 1 1、A 1 3、A 1 5 は金属化合物を混合していない電池 A 1 よりも保存後の放電特性は良好であるが、ガス発生量が多くなっている。これは金属化合物が正極活物質とともに正極上でのガス発生の活性部位になっているためである。これに対しリチウムイミド塩を添加した電池 A 2、A 6、A 8、A 1 0、A 1 2、A 1 4、A 1 6 は充電保存後のガス量が少なく、保存後の電池特性も良好であることが認められた。しかし、電池 A 4 のように C a O の混合量が多いと、リチウムイミド塩を添加しても十分にガス発生を抑制する事ができなかった。このことから、金属化合物の混合量は 5 0 0 p p m 以下が望ましい。特に、電池 A 6、A 8、A 1 0、A 1 2、A 1 4、A 1 6 のように、電池特性が良好であるがガス発生しやすい正極を用いた場合に、リチウムイミド塩を添加すると極めて効果的にガス発生が抑制されることが認められた。

【 0 0 4 7 】

(実施例 2)

次に電解質塩の塩濃度を变化させた場合について調べた。電解液としてはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを 1 : 3 の体積比で混合した溶媒に、(表 3) に示す電解質塩を加えたものを用いた。正極には LiCoO_2 の粉末に CaO を 3 0 p p m 混合させたものを用いた。それ以外は (実施例 1) と同様にして電池を作製し、以下に示したようにこれらを電池 B 1 から B 1 3 とした。

【 0 0 4 8 】

【表 3】

	第 1 成分 LiPF_6 濃度	第 2 成分 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 濃度
電池 B 1	1.0M	0M
電池 B 2	1.0M	0.003M
電池 B 3	1.0M	0.02M
電池 B 4	1.0M	0.048M
電池 B 5	1.0M	0.1M
電池 B 6	1.0M	0.25M
電池 B 7	1.0M	0.5M
電池 B 8	0.75M	0.75M
電池 B 9	0.3M	0.048M
電池 B 1 0	0.5M	0.048M
電池 B 1 1	1.2M	0.048M
電池 B 1 2	1.9M	0.048M
電池 B 1 3	2.2M	0.048M

【 0 0 4 9 】

これらの電池 B 1 から電池 B 1 3 を用いて高温充電保存試験を行った。試験条件は (実施例 1) と同様に行った。保存試験の結果と仕上げ充放電時のリテンション量を (表 4) に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 4】

	60°C20日保存前 放電容量 /mAh	60°C20日保存後 放電容量 /mAh	保存前後 回復率/%	60°C20日保存後 ガス量/ml	仕上げ時リテ ンション量 /mAh
電池B1	1600	1464	91.5	10.7	102
電池B2	1600	1474	92.1	6.0	105
電池B3	1600	1550	96.9	4.8	110
電池B4	1600	1561	97.6	4.3	119
電池B5	1600	1571	98.2	4.1	143
電池B6	1593	1568	98.4	4.5	178
電池B7	1587	1541	97.1	5.8	215
電池B8	1572	1435	91.3	10.2	302
電池B9	1510	1027	68.0	5.3	321
電池B10	1580	1438	91.0	4.9	122
電池B11	1600	1579	98.7	4.7	116
電池B12	1591	1433	90.1	6.3	121
電池B13	1532	1035	67.6	7.9	318

【0051】

(表4)の電池B1から電池B7の試験結果より、第2成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を混合していない電池B1に比べ、混合した電池B2から電池B7の方が、充電保存後のガス量が少なく保存後の特性も良好であった。一方、さらに多量の $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を混合した電池B8は充電保存後のガス量が多く、保存後の特性も悪い。また、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の混合量が多くなるほど、仕上げ充放電時に被膜形成による充電ロスが大きく、リテンションが大きくなる。以上から、第2成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の混合量は、 0.003mol/l 以上 0.50mol/l 以下が好ましく、より好ましくは 0.003mol/l 以上 0.25mol/l 以下であり、さらに、最も好ましくは、 0.003mol/l 以上 0.05mol/l 以下である。

【0052】

(表4)の電池B9からB13の試験結果から、電池B9と電池B13は、充電保存前の放電特性が悪い。また、保存後の回復率も低い。以上の結果から、電解質塩の濃度の合計は、 0.5mol/l 以上 2mol/l 以下が最適である。

【0053】

全体的に電池特性が良好な電池B2からB7と従来例の LiPF_6 のみを用いた電池B1とを比べてみると、充電保存前の放電特性はそれほど差がないのに対し、充電保存後の放電特性やガス量は電池B1よりも改善されていることがわかる。このことから本発明の非水電解液は、高温保存時等のガス発生を抑制し、保存後も優れた放電特性を示す効果がある。

【0054】

(実施例3)

次に電解質塩の成分を変えた場合について調べた。(表5)に示すように電解液中の電解質塩の成分を変化させた。正極には LiCoO_2 の粉末に CaO を30ppm混合させたものを用いた。それ以外は(実施例1)と同様にして電池を作製し、以下に示したようにこれらを電池C1からC5、電池D1からD7とした。

【0055】

【表5】

	電解質塩
電池C1	1.0M LiPF_6
電池C2	1.0M LiPF_6 + 0.048M $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$
電池C3	1.0M LiPF_6 + 0.25M $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$
電池C4	1.0M LiPF_6 + 0.048M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$
電池C5	1.0M LiPF_6 + 0.25M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$
電池D1	1.0M LiBF_4
電池D2	1.0M LiBF_4 + 0.048M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$
電池D3	1.0M LiBF_4 + 0.25M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$
電池D4	1.0M LiBF_4 + 0.048M $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$
電池D5	1.0M LiBF_4 + 0.25M $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$
電池D6	1.0M LiBF_4 + 0.048M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$
電池D7	1.0M LiBF_4 + 0.25M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$

【0056】

(表5)の電池を用いて高温充電保存試験を行った。試験条件は実施例1と同

様に行った。(表6)にこれらの試験結果を示す。

【0057】

【表6】

	60℃20日保存前 放電容量 /mAh	60℃20日保存後 放電容量 /mAh	保存前後 回復率/%	60℃20日保存後 ガス量/ml
電池C1	1600	1464	91.5	10.7
電池C2	1600	1555	97.2	4.4
電池C3	1595	1563	98.0	4.6
電池C4	1600	1552	97.0	4.2
電池C5	1592	1557	97.8	4.5
電池D1	1564	1311	83.8	12.8
電池D2	1570	1418	90.3	5.0
電池D3	1592	1482	93.1	5.4
電池D4	1565	1410	90.1	5.2
電池D5	1587	1473	92.8	5.7
電池D6	1568	1417	90.4	4.9
電池D7	1589	1475	92.8	5.5

【0058】

(表6)から、電池C2から電池C5はいずれも充電保存前の放電特性はC1と比べてそれほど差がないのに対し、充電保存後の放電特性やガス量は電池C1よりも改善されていることがわかる。この結果から $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 以外のリチウムイミド塩でも同様の効果があることがわかった。

【0059】

また、電池D1からD7の場合、リチウムイミド塩を混合した電池(電池D2から電池D7)は混合していない電池D1よりも高温保存後のガス量は少なく保存後の特性も改善されている。このことから、 LiPF_6 以外の含フッ素無機アニオンリチウム塩を第1の電解質として用いた場合でも同様の効果があることがわかった。

【0060】

(実施例4)

次に溶媒を変えた場合について調べた。溶媒としてガンマブチロラクトンとエ

チレンカーボネートとビニレンカーボネートを18:2:1の体積比で混合した溶媒を用い、(表7)(表8)に示すように電解液中の電解質塩の成分を変化させた。正極には LiCoO_2 の粉末に CaO を30ppm混合させたものを用いた。それ以外は(実施例1)と同様にして電池を作製し、以下に示したようにこれらを電池E1から電池E13、及び電池F1からF5、電池G1から電池G7とした。

【0061】

【表7】

	第1成分 LiPF_6 濃度	第2成分 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 濃度
電池E1	1.0M	0M
電池E2	1.0M	0.003M
電池E3	1.0M	0.02M
電池E4	1.0M	0.048M
電池E5	1.0M	0.1M
電池E6	1.0M	0.25M
電池E7	1.0M	0.5M
電池E8	0.75M	0.75M
電池E9	0.3M	0.048M
電池E10	0.5M	0.048M
電池E11	1.2M	0.048M
電池E12	1.9M	0.048M
電池E13	2.2M	0.048M

【0062】

【表 8】

	電解質塩
電池F1	1.0M LiPF_6
電池F2	1.0M LiPF_6 + 0.048M $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$
電池F3	1.0M LiPF_6 + 0.25M $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$
電池F4	1.0M LiPF_6 + 0.048M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$
電池F5	1.0M LiPF_6 + 0.25M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$
電池G1	1.0M LiBF_4
電池G2	1.0M LiBF_4 + 0.048M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$
電池G3	1.0M LiBF_4 + 0.25M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$
電池G4	1.0M LiBF_4 + 0.048M $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$
電池G5	1.0M LiBF_4 + 0.25M $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$
電池G6	1.0M LiBF_4 + 0.048M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$
電池G7	1.0M LiBF_4 + 0.25M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$

【 0 0 6 3 】

(表 7) (表 8) の電池を用いて高温充電保存試験を行った。試験条件は (実施例 1) と同様に行った。(表 9) (表 10) にこれらの試験結果を示す。

【 0 0 6 4 】

【表 9】

	60℃20日保存前 放電容量 /mAh	60℃20日保存後 放電容量 /mAh	保存前後 回復率/%	60℃20日保存 後 ガス量/ml	仕上げ時リテ ンション量 /mAh
電池E1	1600	1416	88.5	11.0	104
電池E2	1600	1438	89.9	6.6	106
電池E3	1600	1480	92.5	5.2	111
電池E4	1600	1491	93.2	4.7	121
電池E5	1600	1507	94.2	4.3	142
電池E6	1591	1508	94.8	5.0	175
電池E7	1585	1479	93.3	6.2	212
電池E8	1560	1382	88.6	10.9	301
電池E9	1505	981	65.2	6.1	319
電池E10	1579	1407	89.1	5.4	123
電池E11	1600	1523	95.2	5.1	114
電池E12	1587	1416	89.2	6.8	125
電池E13	1525	1011	66.3	8.5	317

【 0 0 6 5 】

【表 1 0】

	60℃20日保存前 放電容量 /mAh	60℃20日保存後 放電容量 /mAh	保存前後 回復率/%	60℃20日保存後 ガス量/ml
電池F1	1600	1416	88.5	11.0
電池F2	1590	1479	93.0	4.9
電池F3	1600	1509	94.3	5.2
電池F4	1588	1478	93.1	4.7
電池F5	1600	1512	94.5	5.1
電池G1	1555	1277	82.1	13.5
電池G2	1561	1397	89.5	5.3
電池G3	1588	1463	92.1	5.7
電池G4	1558	1391	89.3	5.5
電池G5	1585	1455	91.8	5.9
電池G6	1560	1398	89.6	5.2
電池G7	1586	1459	92.0	5.7

【 0 0 6 6 】

(表9)の試験結果より、電池E1は充電保存後のガス量が多く放電特性も悪い。これは第2成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を混合していないためである。電池E2から電池E7までは、第2成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が十分存在しているため、充電保存後のガス量は少なく保存後の特性も良好であった。さらに多量の $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を混合した電池E8は充電保存後のガス量が多く、保存後の特性も悪い。また、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の混合量が多くなるほど、仕上げ充放電時に被膜形成による充電ロスが大きく、リテンションが大きくなる。以上から、ガンマブチロラクトンとエチレンカーボネートとビニレンカーボネートとの混合溶媒を用いた場合においても、第2成分である $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の混合量は、 0.003mol/l 以上 0.50mol/l 以下が好ましく、より好ましくは 0.003mol/l 以上 0.25mol/l 以下であり、さらに、最も好ましくは、 0.003mol/l 以上 0.05mol/l 以下である。

【0067】

電池E9から電池E13では全電解質塩濃度の最適値を調べた。電池E9と電池E13は、充電保存前の放電特性が悪い。また、保存後の回復率も低い。以上の結果から、全電解質塩の濃度の合計は、 0.5mol/l 以上 2mol/l 以下が最適である。

【0068】

(表10)の結果から、電池F2から電池F5はいずれも充電保存後の放電特性やガス量が電池F1よりも改善されていることがわかる。この結果から $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 以外のリチウムイミド塩でも同様の効果があることがわかった。

【0069】

また、電池G1から電池G7の場合、いずれの場合でもリチウムイミド塩を含んだ電池(電池G2から電池G7)は混合していない電池G1よりも高温保存後のガス量は少なく保存後の特性も改善されている。このことから、 LiPF_6 以外の含フッ素無機アニオンリチウム塩を第1の電解質として用いた場合でも同様の効果があることがわかった。以上の結果から、本発明は溶媒を変化させた場合

でも同様の効果を示すことが明らかになった。

【0070】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本願発明においては、電池特性を向上させるために、正極活物質に周期表のⅡⅡA族、ⅢⅢB族、ⅣB族、ⅤB族、ⅥB族、ランタニド元素の金属またはその化合物を1種類以上添加した場合において、含フッ素無機アニオンリチウム塩とリチウムイミド塩との混合電解質塩を用いる。これにより、高温での充放電保存等によるガス発生が抑えられ、高温保存後の放電特性も改善されたりチウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例における円筒形リチウム二次電池の縦断面図

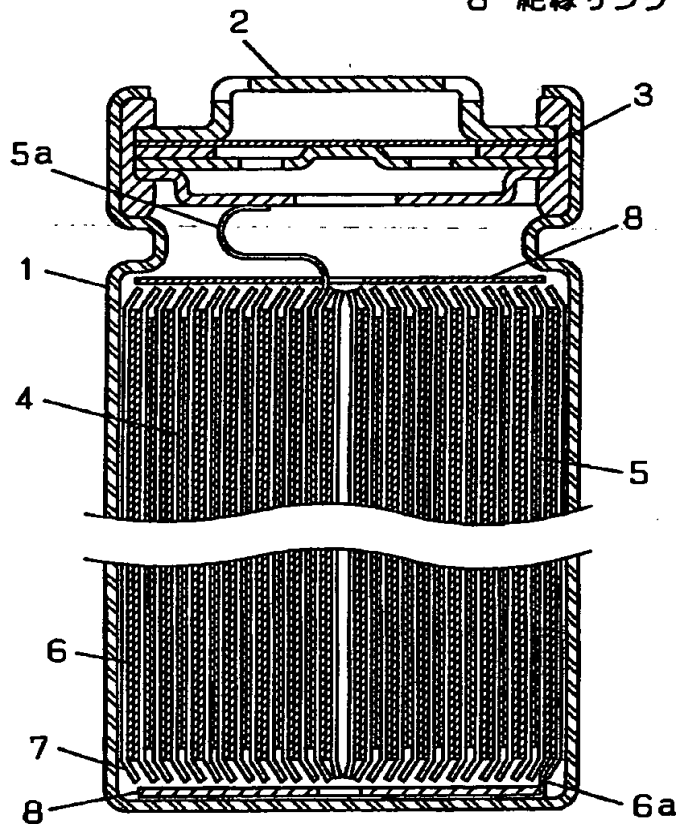
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

【書類名】 図面

【図 1】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5a 正極リード
- 6 負極板
- 6a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 絶縁リング



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れたハイレート特性や低温特性を有し、ガス発生量が少なく放電特性も良好であるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 CaO や Cr_2O_3 を混合した LiCoO_2 などを正極活物質とし、これと、含フッ素無機アニオンリチウム塩とリチウムイミド塩をともに含んだ混合電解質塩を含む非水電解液とを組み合わせる。リチウム二次電池に用いる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社

